

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011434024

WPI Acc No: 1997-411931/ 199738

XRAM Acc No: C97-132063

XRPX Acc No: N97-343125

Resin composition for toner - includes polyvinyl copolymer of polymer component, and copolymer of vinyl monomer

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9185182	A	19970715	JP 96209	A	19960105	199738 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96209 A 19960105

Patent Details:

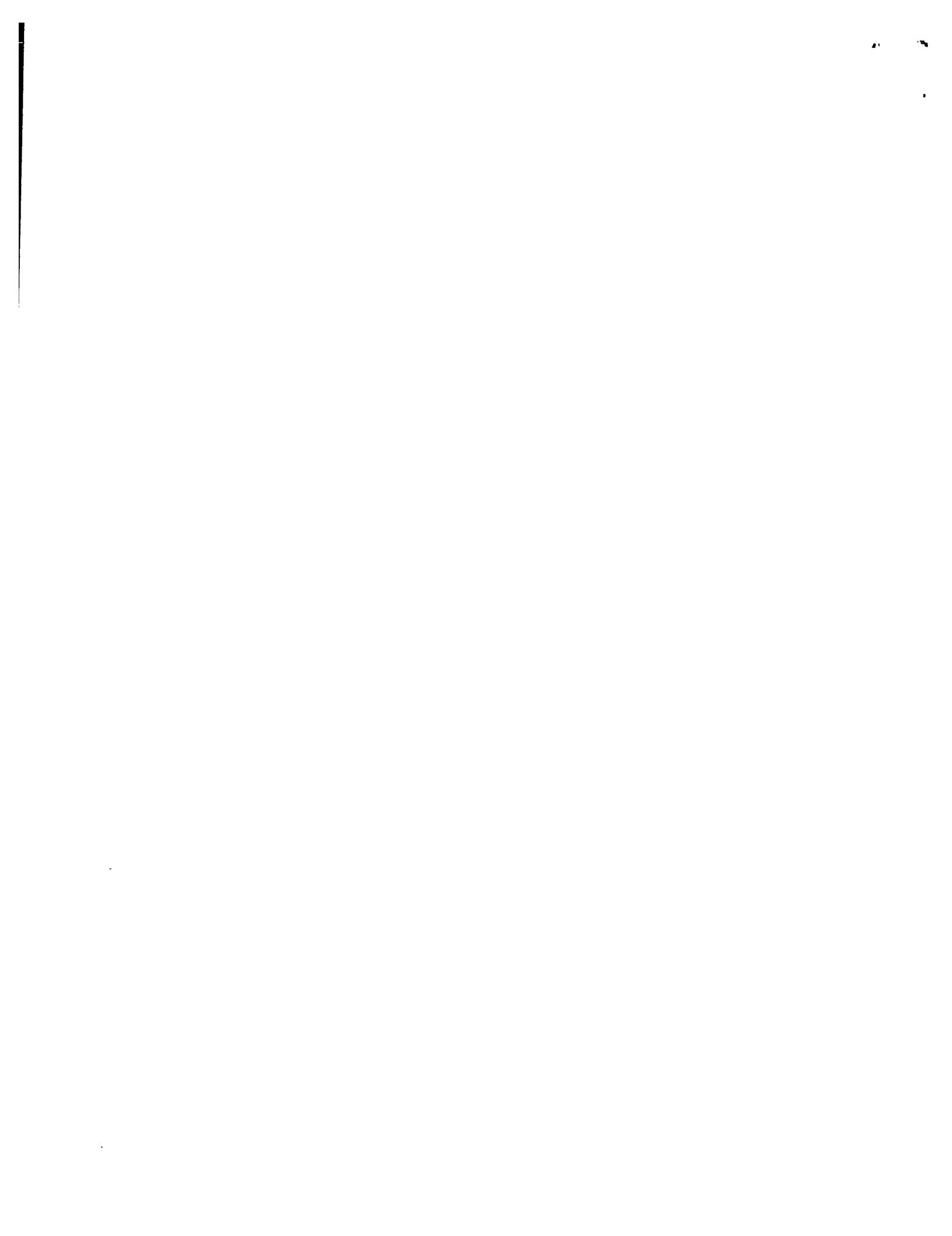
Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 9185182	A	7	G03G-009/087
------------	---	---	--------------

Abstract (Basic): JP 9185182 A

The resin composition includes a vinyl copolymer of at least a polymer component of low molecular and that of high molecular wt. of more than 10 KOH mg/g an acid value which is higher than that of the component of low molecular wt. and a copolymer of a vinyl monomer having a glycidyl group or a alpha -methyl glycidyl group, and the other vinyl monomer.

ADVANTAGE - High offset and blocking-proof properties are obtained.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-185182

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全7頁)

(21) 出願番号

特願平8-209

(22) 出願日

平成8年(1996)1月5日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 奥戸 正純

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業

株式会社内

(72) 発明者 古川 敏治

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業

株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためにトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供すること。

【解決手段】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体であり、上記高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きい樹脂(A)と、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体とその他のビニル系单量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分として含有している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体であり、上記高分子量重合体成分の酸価が10 KOHmg/g以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きい樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体とその他のビニル系单量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分として含有していることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂及びトナーに関するものであり、詳細には、静電荷像を現像する方式のいわゆる乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物及びそれを用いたトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真等において、静電荷像を現像する方式として乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散させたトナーと呼ばれる摩擦帶電性の微粉末現像剤が用いられる。

【0003】通常、摩擦によって帶電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離けい性を有する加熱ローラーで定着される。

【0004】この様なトナーには、耐オフセット性(加熱ローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。特に、広い定着温度範囲を持ち、耐オフセット性に優れたトナーが要求される。

【0005】この要求に応じるものとして、特開平3-118552号公報には、カルボキシル基を含有するスチレン・アクリル系共重合体に多価金属化合物を反応させた樹脂にグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を含有する樹脂を混合し、加熱時に架橋反応を起こさせ良好な耐ブロッキング性、耐オフセット性、定着特性を得ることが提案されている。これによると、加熱時に架橋反応するのは低分子量部とグリシジル基含有樹脂であり広い定着温度範囲を得ることはできるが、十分な耐オフセット性が得られない場合や定着性を悪くする場合があった。

【0006】また、特開平7-191496号公報に

は、高分子量部分にカルボン酸成分を含有させることが提案されているが、帶電特性は良くなるものの、より広い定着温度範囲、更には、良好な耐オフセット性を得ることは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した先行技術の種々の欠点を解消し、定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためにトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題を達成するためになされたものであり、請求項1記載の発明は、分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体で、上記高分子量重合体成分の酸価が10 KOHmg/g以上であり、かつ高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きい樹脂(A)とグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体とその他のビニル系单量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分として含有していることを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0009】また、請求項2記載の発明は、上記請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナーである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において樹脂(A)に用いられるビニル系共重合体としては、例えば、スチレン系单量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル单量体、等を構成単位とすることが好ましい。

【0011】上記スチレン系单量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -n-ブチルスチレン、 $p$ -ter-ブチルスチレン、 $p$ -n-ヘキシルスチレン、 $p$ -n-オクチルスチレン、 $p$ -n-ノニルスチレン、 $p$ -n-デシルスチレン、 $p$ -n-ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが最も好ましい。

【0012】上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル单量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシリ、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-

一オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、ビスグリシジルメタクリレート、ポリエチレンジコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェート等が挙げられ、中でも、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく用いられる。

【0013】本発明において用いられるその他のビニル系单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸並びにその $\alpha$ -及び $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体及びジエステル誘導体、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

【0014】本発明において用いられるビニル系共重合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、前記低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の範囲にあり、前記高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  の範囲にあることが必要である。

【0015】低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいとトナーの耐ブロッキング性が悪化するおそれがあり、また上記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。

【0016】また、高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいと耐オフセット性が悪化するおそれがあり、上記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。

【0017】上記低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とを含む上記ビニル系共重合体では、高分子量重合体成分の含有量がビニル系共重合体中10重量%よりも少ない場合には、耐オフセット性が低下する場合がある。従って、好ましくは、ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量は10重量%以上とされ、より好ましくは20重量%以上とされる。

【0018】更に、上記ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量が50重量%より高い場合には、十分な定着性を得ることができないことがあるため、好ましくは、高分子量重合体成分の含有量は50重量%以下とされる。

【0019】また、上記ビニル系共重合体は、トナーの

耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が50°C以上のものであることが好ましい。

【0020】本発明のトナー用樹脂における高分子量重合体成分の酸価は、10KOHmg/g以上であることが必要である。高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g未満だと重合体中に含有されている酸成分の凝集力が弱く十分な定着性及び耐ブロッキング性が得られなかったり、樹脂(B)中のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基との架橋反応が起こりにくく十分な耐オフセット性が得られない場合がある。

【0021】また、酸価において上限の数値は特に限定されるものではないが、酸成分による凝集力が強過ぎて粘度が高くなったり、溶剤溶解性が極度に悪化する場合もあるため、150KOHmg/g以下が好ましく用いられる。

【0022】また、本発明のトナー用樹脂組成物において用いられるビニル系共重合体においては、高分子量重合体成分の酸価を低分子量重合体成分の酸価よりも大きくする必要がある。低分子量重合体成分の酸価が高分子量重合体成分の酸価以上であると、高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g以上であり、且つ、低分子量重合体成分の酸価がそれよりも大きくなることにより、ビニル系共重合体としての酸価が非常に高くなって耐ブロッキング性が低下したり、低分子量重合体成分及び高分子量重合体成分共に酸成分による凝集力が強くなつて、定着性が低下することがある。

【0023】更に、上記高分子量重合体成分の酸価を高くすることにより樹脂(B)中のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基との架橋反応が優先的に起こり、より優れた耐オフセット性を奏する。

【0024】また、上記酸成分としては、特に限定されないが、例えば、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸、ホウ酸等の基の一種又は二種以上が用いられ、このうち、酸の凝集力及び共重合の容易さからカルボン酸が好ましく用いられる。

【0025】上記ビニル系共重合体の合成法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊重合等が利用できる。低分子量重合体成分と高分子量重合体成分は、熱溶融ブレンドされてもかまわないと、より均一に分散させるためには、溶剤に分散された上で脱溶剤されるのが好ましく、より好ましくは、高分子量重合体成分の存在下で低分子量重合体成分を重合する方法である。

【0026】また、本発明においては、必要に応じて、樹脂(A)中の酸基と反応する多価金属化合物が添加されても良い。該多価金属化合物の金属としては、例えば、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられ、中でも、アルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、より好ましくは、Mg及びZnである。

【0027】上記多価金属化合物としては、例えば、弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、沃化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、燐化物、ホスフィン酸塩、磷酸塩、炭酸塩、オルト珪酸塩、酢酸塩、磷酸塩、メチル化物、エチル化物、等の低級アルキル金属化合物、などが挙げられ、好ましくは、酢酸塩及び酸化物である。

【0028】上記ビニル系共重合体に多価金属化合物を反応させる方法としては、例えば、ビニル系共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行う方法が挙げられ、場合により、ビニル系共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤と共に系内に分散させておいても良い。

【0029】更に、ビニル系共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られたビニル系共重合体に多価金属化合物を混合し、ロールミル、ニーダー、押出し機を用いて適当な温度で溶融混練しても良い。

【0030】上記多価金属化合物は、酸基を有するビニル系单量体1モルに対し、0.1~1モル使用されるのが好ましく、その反応温度は、一般に100~200℃が好ましい。

【0031】本発明において、樹脂(B)に用いられるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体としては、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸β-メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0032】また、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体と共に重合させる他のビニル系单量体としては、例えば、前記樹脂(A)に用いられる、スチレン系单量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、等の他、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系单量体とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの両方が用いられるのが好ましい。

【0033】上記樹脂(B)において、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体とその他のビニル系单量体との共重合体の合成方法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等が挙げられる。この場合、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体成分の含有率が少なくとも5重量%以上となるように共重合するのが好ましい。グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体成分の含有率が5重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不十分で、得られるトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。

【0034】また、樹脂(B)において、得られるトナ

ーの耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が40℃以上であることが好ましい。

【0035】更に、上記樹脂(A)の重量平均分子量は、50,000~500,000の範囲が好ましく、樹脂(B)の重量平均分子量は、10,000~500,000の範囲が好ましい。

【0036】本発明のトナー用樹脂組成物は、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより得られる。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、樹脂(A)100重量部に対し、樹脂(B)が1~50重量部の範囲が好ましい。樹脂(B)が1重量部よりも少ないと、樹脂(A)との反応が不十分で、得られるトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、樹脂(B)が50重量部よりも多くなると、得られるトナーの定着性が低下したり、樹脂(A)の定着性や耐オフセット性が低下したりすることがある。

【0037】樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練する方法としては、例えば、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉碎し、これをリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば、100~200℃の温度で溶融混練して冷却し、微粉碎する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉化する方法等が挙げられる。

【0038】かくして、本発明のトナー用樹脂組成物が製造される。なお、本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等が前記ビニル系共重合体に共重合されていてもよく、これらの单量体の重合体が混合されていてもよい。

【0039】更に、本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等が混合されていてもよく、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹼、パラフィン等が混合されていてもよい。

【0040】また、本発明の目的を達成し得る範囲内で、帯電制御剤としてニグロシン、スピロンブラック(保土谷化学社製)等の染料、フタロシアニン系の顔料などが添加されてもよく、着色剤としてカーボンブラック、クロムイエロー、アニリンブルー等が添加されてもよい。

【0041】更に、離けい剤として低分子量ポリエチレンやポリプロピレンワックス等が添加されたり、流動性を高めるために疎水性シリカ等が添加されてもよい。

【0042】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造する方法としては、例えば、上記樹脂(A)と樹脂(B)との微粉碎物に、カーボングラック等の着色剤その他必要に応じて從来公知のトナー添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とにカーボンブラック等の着色剤

を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば、100～200℃の温度で溶融混練し、冷却して微粉碎する方法等が挙げられる。

【0043】上記溶融混練の際に、混練温度、混練時間、混練スクリューウの種類等を変更することにより、樹脂(A)と樹脂(B)との反応度合を容易に調整することが可能であり、得られるトナーの目的に合わせてトナー物性を操作することができる。かくして、本発明のトナーが製造される。

#### 【0044】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、分子量分布において極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、 $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体である樹脂(A)を含有するので、得られるトナーは、従来のトナー用と同様に良好な耐オフセット性、定着性及び耐ブロッキング性を有する。

【0045】また、高分子量重合体成分の酸価が $10\text{KOHmg/g}$ 以上であり、酸基による凝集力が強くなり常温下ではその凝集力が働き、高温下では熱により凝集が解離している為と推測されるが、常温下ではガラス転移点が高く、高温下では低軟化点化し、耐ブロッキング性と定着性のバランスが非常に良好なものとなる。

【0046】更に、高分子量重合体成分の酸価を低分子量重合体成分の酸価よりも大きくすることにより、酸基による凝集力の影響を高分子量重合体成分の方に強く働き、本来粘度が高く定着性を阻害していた高分子量重合体成分を定着性に寄与させることができる。

【0047】加えて、本発明のトナー用樹脂組成物は、構成成分として、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と他のビニル系単量体との共重合体である樹脂(B)を含有しており、この樹脂(B)のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の酸基と加熱時に架橋反応を起こすため、トナーの製造過程でその架橋反応の度合の調整が可能となり、得られるトナーの目的に合わせたトナー物性を操作することができる。そのため、前記従来のトナーに比べ、耐オフセット性に優れたトナーとなる。

【0048】よって、上記の如く設計することにより、耐ブロッキング性及び耐オフセット性に優れ、広い定着温度範囲を有するトナーが得られる。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を更に詳細に説明する。また、単に部と示すのは、重量部を意味する。

#### 【0050】樹脂(A)の製造例1

ステレン65部、アクリル酸n-ブチル25部、メタクリル酸10部を重合して得られた分子量極大値が100万、酸価が $6.2\text{KOHmg/g}$ である共重合体35部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフ

ラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、ステレン70部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸n-ブチル15部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)6部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。

【0051】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A)-1を製造した。ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された分子量分布の極大値は、8,000と100万で重量平均分子量は18万であり、ガラス転移点は、63.4℃であった。GPCの測定条件は、カラム温度：40℃、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1mm/分、試料濃度：0.2%、試料の量：100μl、カラム：KF-80Mを2本及びKF-802.5(いずれもShodex社製)であった。また、ガラス転移点は、示差熱天秤(DSC)によるピークの変曲点で表した。

【0052】次に、酸価の測定方法は、試料2.0gを精秤し、メチルエチルケトン30mlにより溶解する。その溶液を1%フェノールフタレン溶液を指示薬として、1/50N水酸化カリウム/イソプロピルアルコール溶液(KOH/IPA溶液)で滴定を行い、下記の計算式にて算出した。なお、低分子量重合体成分の酸価は、別途低分子量重合体を重合して測定したところ0であった。

#### 【0053】《酸価計算式》

$$\text{酸価}(\text{KOHmg/g}) = \{ (1/50) \times F \times 56.11 \times (A - B) \} / M$$

F: 1/50N KOH/IPA溶液の力値

A: 溶液の滴定に要したKOH/IPA溶液量

B: 空試験(メチルケトンのみ)の滴定に要したKOH/IPA溶液量

M: 試料重量

#### 【0054】樹脂(A)の製造例2

ステレン70部、メタクリル酸メチル9部、アクリル酸2-エチルヘキシル20部、アクリル酸1部を重合して得られた分子量極大値が30,000、酸価が $4\text{KOHmg/g}$ の低分子量重合体100部と、ステレン60部、メタクリル酸メチル20部、アクリル酸2-エチルヘキシル17部、アクリル酸3部を重合して得られた分子量極大値が38万、酸価が $14\text{KOHmg/g}$ の高分子量重合体65部と酸化亜鉛1部と、トルエン200部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。

【0055】トルエンの還流が起きた状態で3時間攪拌し、その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A)-2

を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、30,000と38万で重量平均分子量は24万であり、ガラス転移点は、64.5°Cであった。

#### 【0056】樹脂(A)の製造例3

ステレン60部、アクリル酸n-ブチル25部、アクリル酸15部を重合して得られた分子量極大値が220万、酸価が9.6 KOHmg/gである重合体15部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で搅拌しながら、ステレン80部、アクリル酸n-ブチル20部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)10部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で搅拌しながら3時間熟成した。

【0057】その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A)-3を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、4,000と220万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点は、58.1°Cであった。なお、低分子量重合体成分の酸価は、別途低分子量重合体を重合して測定したところ0であった。

【0058】ここで、上記樹脂(A)の製造例1~3における分子量分布及び酸価を表1に示す。

#### 【0059】

#### 【表1】

樹脂 (A)	分子量分布における極大値		酸価(KOHmg/g)	
	低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分	低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分
製造 例	1	8000	100万	0
	2	3万	38万	4
	3	4000	220万	0
				9.6

#### 【0060】樹脂(B)の製造例1

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で搅拌しながら、ステレン50部、アクリル酸n-ブチル10部、メタクリル酸グリシル40部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)2部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で搅拌しながら3時間熟成を行った。

【0061】その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-1を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は19,000で重量平均分子量は25,000であり、ガラス転移点は、52.4°Cであった。

#### 【0062】樹脂(B)の製造例2

ステレン70部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸n-ブチル20部を重合して得られた分子量極大値が50万である重合体10部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で搅拌しながら、ステレン40部、アクリル酸グリシル60部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)5部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で搅拌しながら3時間熟成した。

【0063】その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-2を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、9,000と50万で重量平均分子量は13万であり、ガラス転移点は、53.1°Cであった。

#### 【0064】樹脂(B)の製造例3

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で搅拌しながら、ステレン62部、アクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸グリシル8部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)3部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で搅拌しながら3時間熟成を行った。

【0065】その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-2を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は10,000で重量平均分子量は14,000であり、ガラス転移点は、54.4°Cであった。

#### 【0066】実施例1

樹脂(A)-1;80部と樹脂(B)-1;20部とカーボンブラック(三菱化学社製: MA-100)4部を加え、170°Cで10分間ロール混練し冷却後、粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎して、13~15μmの平均粒径を持ったトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプルびんに取り、50°Cの恒温槽中に16時間放置した後、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

【0067】このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bix2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。その定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを発生させずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は、160~230°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0068】実施例2

樹脂(A)-2; 95部と樹脂(B)-2; 5部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~230°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0069】実施例3

樹脂(A)-3; 60部と樹脂(B)-3; 40部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~230°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0070】実施例4

ロール混練条件を180°Cで20分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は170~240°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0071】比較例1

樹脂(A)-1; 100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例1と同様に良好ではあったが、定着温度範囲が160~220°Cと狭く、実施例1に比べ高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

#### 【0072】比較例2

樹脂(B)-2; 100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあったが、定着温度範囲が150~190°Cと狭く、実施例2に比べ定着開始温度は低いものの高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

【0073】ここで、実施例及び比較例における組成及び評価結果を表2及び表3にそれぞれ示す。

#### 【0074】

【表2】

		使用樹脂(A)		使用樹脂(B)		混練条件
		番号	用量(部)	番号	用量(部)	
実施例	1	(A)-1	80	(B)-1	20	170°C、10分
	2	(A)-2	95	(B)-2	5	170°C、10分
	3	(A)-3	60	(B)-3	40	170°C、10分
	4	(A)-1	80	(B)-1	20	180°C、20分
比較例	1	(A)-1	100	-	-	170°C、10分
	2	-	-	(B)-2	100	170°C、10分

#### 【0075】

【表3】

		定着温度範囲(°C)	耐ブロッキング性
実施例	1	160~230	良好
	2	160~230	良好
	3	160~230	良好
	4	170~240	良好
比較例	1	160~220	良好
	2	150~190	良好

#### 【0076】

【発明の効果】上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とから構成されており、広い定着温度範囲での定着

が可能となった。

【0077】また、高分子量体の酸価を10KOHmg/g以上とされることにより、耐ブロッキング性と定着性のバランスが良好となり、更に、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも高くされることにより、定着温度範囲を更に広くすることが可能となった。

【0078】また、樹脂(A)中の酸基と樹脂(B)中のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基と反応し、分子量分布における高分子量域が広くなり、それにより耐オフセット性が良好なものとなった。

【0079】更に、トナー化の混練条件の調整により樹脂(A)と樹脂(B)との反応性の制御が可能となり目的に合わせたトナー物性とすることができる。

【0080】従って、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速にいたる加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)